

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 MAR 2003

WIPO PCT

19 AUG 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 07 442.9

Anmeldetag: 22. Februar 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Aufbereitung von Kochsalz enthaltenden
Abwässern zum Einsatz in der Chlor-Alkali-
Elektrolyse

IPC: C 02 F 9/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

BEST AVAILABLE COPY

Aufbereitung von Kochsalz enthaltenden Abwässern zum Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von kochsalzhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bestimmte Abfolge von Säuerungs-, Extraktions-, Alkalisierungs- und Strippeschritten eine wässrige Kochsalzlösung erhalten wird, welche direkt in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

Bei vielen chemischen Prozessen fällt ein kochsalzhaltiges Abwasser an. Beispielsweise beim Phasengrenzflächenprozess zur Herstellung von Polycarbonat, oder der Herstellung von Diphenylcarbonat ebenfalls im Phasengrenzflächenprozess und vielen anderen chemischen Reaktionen, in welchen direkt oder indirekt Kochsalz entsteht. (sieh z. B. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, S. 33 ff.)

Um solche Abwässer zu reinigen sind bereits viele Methoden bekannt, so z.B. Aktivkohle-Adsorption, Destillation, Extraktion oder Ozonolyse. Die gereinigten Abwässer sind dann zwar von den meisten Verunreinigungen befreit, jedoch ist das Abwasser aufgrund des verbleibenden Kochsalzes nicht geeignet, um in die Umwelt eingeleitet zu werden. Beispielsweise ist es besonders problematisch, wenn die Einleitung in Süßwassergebiete, die unter Umständen noch zur Trinkwasserversorgung benutzt werden, geschieht.

Es stellt sich daher die Frage, wie man solche Abwässer besser beseitigen könnte. Eine denkbare Möglichkeit wäre der Einsatz solcher Abwässer in der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Dadurch würde erstens die Umwelt nicht mit dem Salz belastet, zweitens Ressourcen geschont und dadurch auch Rohstoffkosten eingespart.

Für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse kommen jedoch nur Abwässer in Frage, die als Anionen praktisch ausschließlich Chloride enthalten. Deshalb müssen Abwässer, welche noch weitere Anionen und organische Verunreinigungen enthalten, zuvor entsprechend aufbereitet werden.

5

Beispielsweise enthalten Abwässer, die bei der Polycarbonat - oder Diarylcarbonatproduktion entstehen, neben Kochsalzkonzentrationen von 2 bis 20 % noch Carbonate aus der Phosgenhydrolyse. Außerdem sind, abgesehen von diesen anorganischen Salzen, auch organische Verunreinigungen anwesend. So sind noch Reste von Phenolen oder Bisphenolen, Katalysator und Lösungsmittel vorhanden. All diese Verunreinigungen müssten auf ein Minimum reduziert werden, um den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse zu ermöglichen.

10

Aus EP A1 0 396 790 ist bekannt, dass man anfallende, verdünnte Lösungen durch Reaktiv-Extraktionsschritte so aufarbeiten kann, dass man ein verwertbares Konzentrat bestimmter Bestandteile erhält. Es wird jedoch keine geschlossene Lösung für alle anfallenden Lösungsströme offenbart. Auch wird nichts über eine mögliche Aufreinigung eines kochsalzhaltigen Abwasserstromes zur Verwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse gesagt.

15

Ähnliche Aufarbeitungsmethoden mittels physikalischer Extraktionsschritte sind dem Fachmann ebenfalls bekannt (s. z.B. Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry Volume B3 Seite 6.3 bis 6.6.) Hier werden jedoch nur verdünnte Abwasserströme durch Extraktionsmethoden so gereinigt, dass man die Verunreinigungen in konzentriertere Lösungen überführt, die sich dann wesentlich leichter bzw. kostengünstiger entsorgen lassen.

20

Aus DE-A 195 10 063 ist bekannt, dass man kochsalzhaltige Reaktionsabwässer, wie sie bspw. aus den Phasengrenzflächenverfahren zur Polycarbonat- oder Diphenylcarbonatsynthese anfallen, mittels einer Reaktivextraktion nach Ansäuern so Aufarbeiten kann, dass eine zur Einleitung in die Umwelt geeignete Lösung erhalten wird.

25

Es wird auch darauf hingewiesen, dass man diese Lösung nach entsprechender Aufkonzentration in der Chlor-Alkali-Elektrolyse einsetzen kann. Das dort beschriebene Verfahren ist jedoch nicht geeignet um direkt eine für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignete Lösung zu liefern. Die nach diesem Verfahren noch vorhandene organische Restfracht würde bei einer Aufkonzentration ebenfalls aufkonzentriert und damit würde die Lösung für die Chlor-Alkali-Elektrolyse ungeeignet. Selbst in der nach diesem Verfahren ohne Aufkonzentration erhältlichen Lösung wäre die organische Restfracht noch zu hoch, um die Lösung im heutztage bevorzugten Membranverfahren zur Chlor-Alkali-Elektrolyse einzusetzen. So offenbar die DE-A 195 10 063 lediglich Abwässer mit einem CSB-Wert von bevorzugt < 100 ppm, in den Beispielen mindestens 34 ppm. Diese Abwässer wären nicht für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignet.

Diese bekannten Verfahren zur Aufbereitung der Prozessabwässer führen demnach nicht direkt zu einer zum Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Membranverfahren, geeigneten, kochsalzhaltigen Lösung. Es findet sich auch kein Hinweis, dass es mit Hilfe der bisher verfügbaren Techniken möglich sein könnte, dies zu erreichen.

Es stellte sich somit, ausgehend vom Stand der Technik, die Aufgabe ein verbessertes Aufbereitungsverfahren für kochsalzhaltige Abwässer verfügbar zu machen, welches zu kochsalzhaltigen Lösungen führt, welche für die direkte Verwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignet sind, sowie zu einer möglichst geschlossenen Verwendung der Teilströme bei Erhalt möglichst geringer Abfallmengen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man kochsalzhaltige Prozess-Abwässer sehr wohl so aufbereiten kann, dass die verbleibende Kochsalzlösung direkt in die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann, indem man das Prozessabwasser

- mit HCl ansäuert und entgast
- anschließend mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert,
- die wässrige Phase alkalisiert und
- mit Wasserdampf Stripped.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erzielt dabei gegenüber den bekannten Verfahren des Standes der Technik folgende überraschenden Vorteile:

1. Die erhaltene Salzlösung kann direkt in der Elektrolyse eingesetzt werden, ein Aufkonzentrieren ist nicht notwendig. Im Falle einer Membran-Elektrolyse ist keine Salzreinigung mehr notwendig und das Rezyklieren des Wassers ist möglich.
2. Salz- und Wassermengen werden reduziert.
3. Im Falle der Diphenylcarbonatproduktion werden die als Verunreinigung im Abwasser vorhandenen Diphenylcarbonatreste während der Extraktion zu Phenol umgesetzt.
4. Die extrahierten Phenole kann man wieder als Rohstoff in die Synthese einsetzen.
5. Es verbleiben nur kleine Mengen Abwasser, was der Umwelt zugute kommt.
6. Das Verfahren kann auch ohne den Einsatz von Komponenten zur Reaktivextraktion betrieben werden.
7. Der erzielte CSB-Wert im aufgearbeiteten Abwasser liegt unterhalb von 30 ppm und damit unterhalb der Anwendungsgrenze des CSB-Verfahrens. Der Wert ist daher nicht genau bestimmbar aber sehr gering.
8. Gehalt an phenolischen Verunreinigungen < 1 ppm, an Phenol von < 0,3 ppm, an Bisphenol unter der Nachweisgrenze, Katalysatorreste < 1 ppm und organisches Lösungsmittel < 1 ppm.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Abwasser aus der Reaktion zuerst mit HCl, bevorzugt mit handelsüblicher 37%iger wässriger Säure, bis zu einem pH-Wert von 1-5, bevorzugt von 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 3

angesäuert. Die Carbonate werden so in Kohlensäure umgesetzt, welche als Gas entweicht. Die Kohlensäure kann man unter Umständen zurückgewinnen, um sie in einem Reformer zu CO umzusetzen. Weiterhin werden phenolische Anionen in die entsprechenden freien phenolischen Verbindungen umgewandelt.

5

Die saure Lösung wird anschließend mit einem Extraktionsmittel in Kontakt gebracht. Als Extraktionsmittel können apolare organische Lösungsmittel, wie z.B. Methylenechlorid, Chlorbenzol oder eine Mischung dieser beiden, MIBK (Methylisobutylketon) oder Ether, bevorzugt Methylenchlorid, Chlorbenzol oder eine Mischung dieser beiden eingesetzt werden. Alternativ kann man eine nicht lösliche Base, bevorzugt langkettige tertiäre Amine, wie z.B. Alamin oder tri-iso-octyl-amin, insbesondere tri-iso-octyl-amin, als Reaktiv-Extraktionsmittel verwenden, gelöst in inerten apolaren organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Erdölfraktionen, bevorzugt wird z.B. Shell-Sol AB. Bevorzugt wird jedoch die physikalische

10 Extraktion mit inerten organischen Lösungsmitteln. Hierbei werden die phenolischen Verbindungen und andere organische Verbindungen aus der wässrigen Lösung entfernt. Diese Extraktion findet in mehreren, bevorzugt 4-10 Stufen statt.

Dazu können Mixer-Settler oder Extraktionskolonnen, bevorzugt Extraktionskolonnen, besonders bevorzugt pulsierte Füll-oder Siebbodenkolonnen eingesetzt werden, s. z. B. Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 15-44 bis 15-46. Es wird dabei ein Verhältnis von organischer Phase zu wässriger Phase von 5:1 bis 1:5, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, ganz besonders bevorzugt von 1:2 angestrebt.

25 Die erhaltene organische Extraktionsphase wird anschließend mit einer wässrigen Natronlaugelösung, in einer Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, re-extrahiert. Hierbei wird die alkalisch-wässrige Phase in einem deutlichen Unterschuss als Extraktionsmittel eingesetzt, um möglichst hohe Phenolatkonzentrationen in der alkalisch-wässrigen Phase zu erreichen. Zur Extraktion mit wässriger

30 Natronlauge würde ein Verhältnis von wässriger Natronlauge zu organischer Phase von etwa 1:50 bis 1:1000, bevorzugt 1:400 bis 1:1000 genügen. Die genauen

Verhältnisse hängen jedoch von der Konzentration an Phenol in der aufzuarbeitenden organischen Phase ab, da es sich um eine reaktive Extraktion handelt, in welcher ca. 1.1-1.5, bevorzugt 1.2-1.3, besonders bevorzugt 1.25 Mol NaOH pro Mol Phenol eingesetzt werden müssen. Dementsprechend müssen die Mengen jeweils an die Konzentration von Phenol in der organischen Phase angepasst werden. Um jedoch ein mischbares Verhältnis zu erhalten, was bei Verhältnissen von 1:50 bis 1:1000 nicht gegeben ist, wird Natronlauge im Kreis gefahren, wodurch ein tatsächliches Verhältnis von im Kreis gefahrener Natronlauge zu organischer Phase von ca. 1:10 erreicht wird. Von der im Kreis gefahrenen Natronlauge wird jeweils ein Teilstrom entnommen, der durch Frischlauge ersetzt wird. Das Verhältnis entnommener Teilstrom zu Mengenstrom der extrahierten organischen Phase entspricht nun dem oben genannten Verhältnis. Das hierbei erhaltene wässrige Extrakt kann man weiter behandeln, um Phenole zurückzugewinnen.

10

Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht darin dass die Re-extraktion mit Natronlauge zweistufig durchgeführt wird. Hierbei wird im ersten Extraktionsschritt mit einer wässrigen Natronlauge/Phenolatlösung, welche aus dem entnommenen Teilstrom der zweiten Extraktionsstufe, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, gebildet wird, wie zuvor beschrieben extrahiert. Der in dieser Stufe anfallende Teilstrom wird direkt der Phenolrückgewinnung zugeführt und eine entsprechende Menge an Lauge aus der zweiten Stufe als Frischlauge, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, wieder zugeführt. Im zweiten Extraktionsschritt wird mit NaOH einer Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, wie oben beschrieben extrahiert, wobei der entnommene Teilstrom durch Frischlauge ersetzt wird und dieser Teilstrom, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, als Frischextraktionsmittel der ersten Stufe zugeführt wird. Als entnommenen Teilstrom der ersten Stufe erhält man eine konzentrierte wässrige-alkalische Lösung der Phenolate, aus der durch einfaches Neutralisieren mit HCl zwei Phasen entstehen, die in einem einfachen Trennbehälter getrennt werden

20

25

30

können. Auf diese Weise bekommt man eine obere Phase, die etwa 90 % der Phenolmenge enthält, und die man entweder wieder in eine Synthese (z.B. DPC) einsetzen kann oder anderweitig beseitigt. Die andere Phase besteht aus einer geringfügig mit Phenol belasteten wässrigen Kochsalzlösung und wird in das aufzuarbeitende Reaktionsabwasser rückgeführt.

Der Gehalt an phenolischen Verbindungen der organischen Phase wird durch diese Reextraktion auf unterhalb 1 ppm abgesenkt. Die so von phenolischen Verbindungen befreite organische Phase wird als Extraktionsmittel wieder in die Extraktion des Reaktionsabwassers zurückgeführt. Die zweistufige Re-extraktion kann beispielsweise in Form einer Gegenstromextraktion ausgelegt sein. Diese Re-extraktionen werden bevorzugt in einem Mixer-Settler durchgeführt, z.B. wie in Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 15-22 bis 15-29 beschrieben.

15

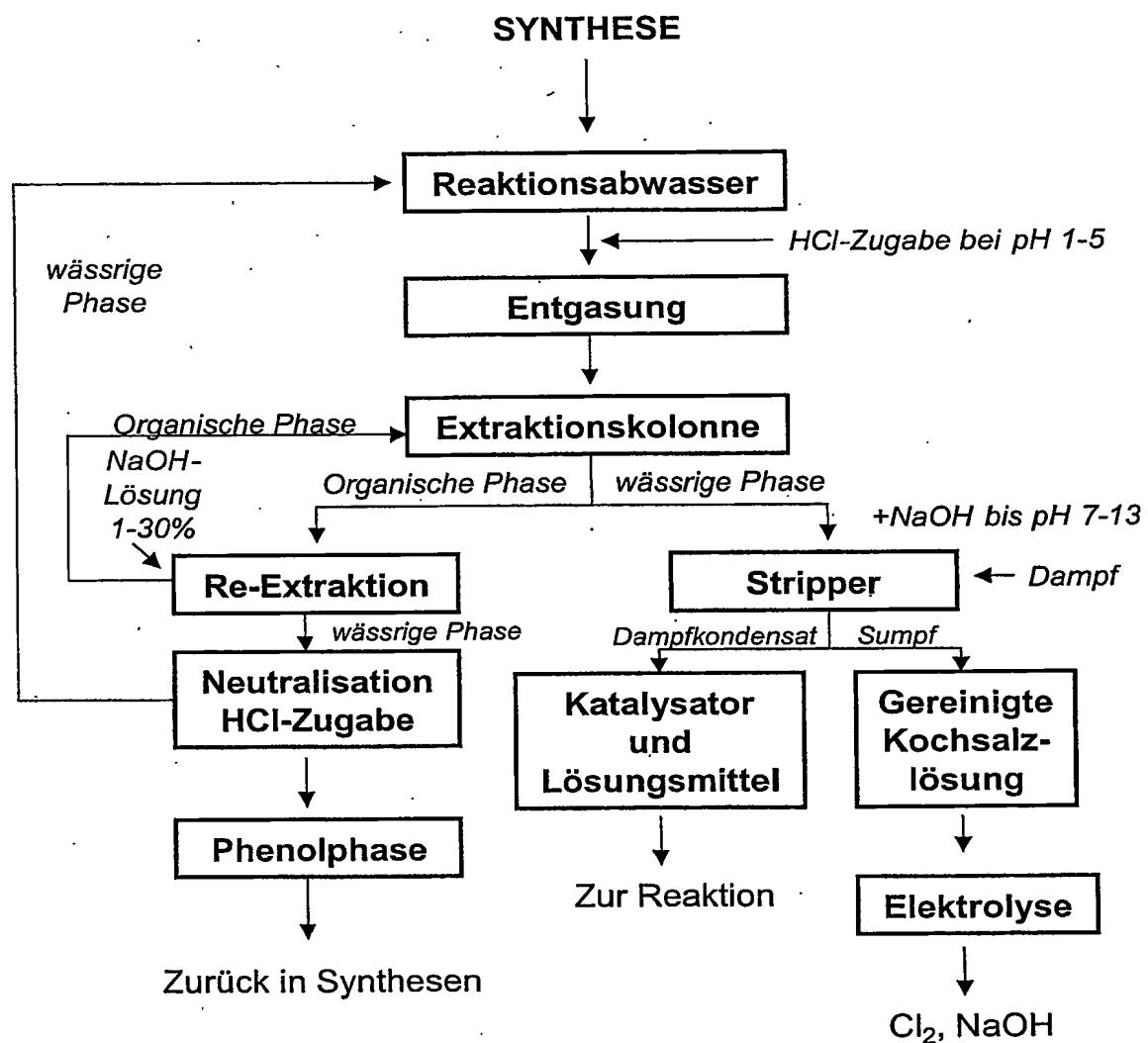
Das extrahierte, von phenolischen und anderen organischen Verbindungen weitgehend befreite kochsalzhaltige Prozessabwasser wird nun mit wässriger Natronlauge beliebiger Konzentration, bspw. 1-50 % NaOH, bis zu einem pH von 7-13, bevorzugt 8-12, alkalisiert und mit Wasserdampf bei 1-4, bevorzugt 2-3, besonders bevorzugt 2,5 bar in einer Strippkolonne, s. z.B. "azeotrope Destillation" in Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 13-68 bis 13-75, gestript. Die Menge an Wasserdampf verhält sich dabei zur Menge an zu stripender Lösung wie 1-5, bevorzugt 2-4, besonders bevorzugt 3-3,5 zu 100. Bei diesem Schritt wird sowohl der Katalysator als auch das Restlösungsmittel entfernt. Die Kopfgase der Kolonne enthalten daher den Katalysator und Restlösungsmittel, werden kondensiert und können zurück in die Synthesereaktion gegeben werden. Das Sumpfprodukt ist eine reine Kochsalzlösung, die nunmehr direkt in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

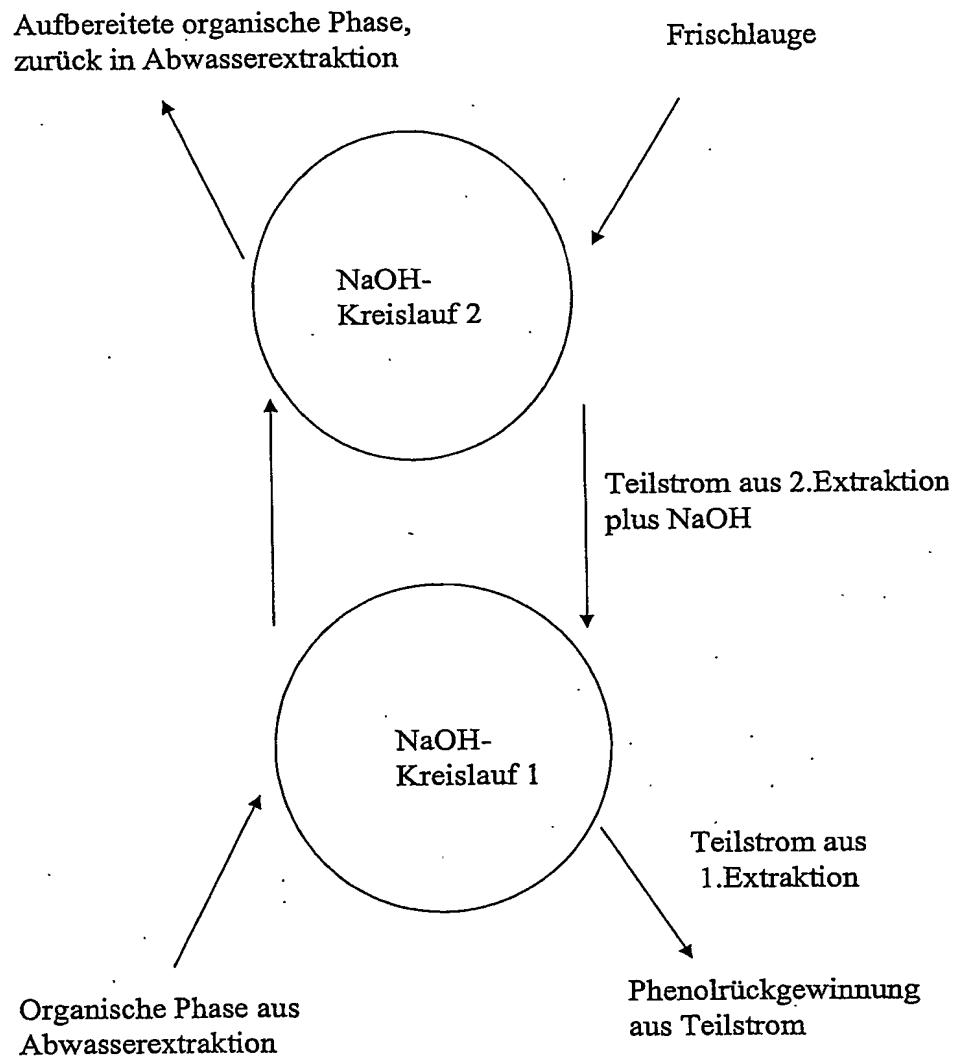
Die Gehalt an Restorganica in der so aufbereiteten Kochsalzlösung ist < 0,3, bevorzugt < 0,1 ppm, Bisphenole und Katalysatorreste sind nicht mehr nachweisbar und der Restgehalt an organischen Lösungsmitteln ist < 1 ppm, bevorzugt < 0,1 ppm.

5 Alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden, soweit nicht ausdrücklich anders beschrieben, bei Temperaturen unterhalb des niedrigsten Siedepunktes der jeweils verwendeten Lösungsmittel und bei Atmosphärendruck durchgeführt. Bei Bedarf können die Schritte jedoch auch bei Temperaturen oberhalb dieser Temperaturen bei gleichzeitig entsprechend angepasstem Druck durchgeführt werden.

10

Die anschließenden Schemata sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie explizit die Reextraktion illustrieren ohne jedoch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken.

Prozessschema:



Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken:
5

Beispiel 1

Ein Abwasser aus der Diphenylcarbonatproduktion enthält 200 ppm Phenol, 30 ppm Ethylpiperidin (EPP), 2 ppm Diphenylcarbonat und 0.25 % Natriumcarbonat.

5

98 kg dieses Abwassers werden mit 2 kg 37 %-iger Chlorwasserstoffsäure auf pH 4 gebracht und entgast. Die Restkonzentration an Carbonationen beträgt weniger als 200 ppm.

10

Diese Lösung wird anschließend in einer Extraktionskolonne mit Länge 5 Meter, 0,05 Meter Durchmesser und 50 Siebböden mit der halben Menge (Gewichtsverhältnis) an Methylenchlorid extrahiert.

15

Die Phenolkonzentration im Abwasser nach der Extraktionskolonne beträgt < 200 ppb. Das Verhältnis Abwasser zu Extraktionsmittel (Methylenchlorid) ist 2 : 1.

20

Anschließend werden die resultierenden 50 kg Lösungsmittel, die 400 ppm Phenol und 4 - 5 ppm Diphenylcarbonat enthalten, in 2 Mixer Setttern im Gegenstromverfahren mit 250 g 20 %-ige Natronlauge re-extrahiert. Das Re-Extrakt wird mit 241 g 37%-iger HCl neutralisiert. Diese Lösung entmischt sich und ergibt 19 g organische Phase (95 % Phenol) und 493 g Wasserphase (1 % Phenol) bei pH 4. Diese 493 g wässrige Phase werden zum Frischabwasser in den Extraktionsbeginn zurückgeführt. 50 kg gereinigtes, wasserhaltiges Lösungsmittel wird wieder in die Extraktion zurückgeführt.

25

30

100 kg extrahiertes Reaktionsabwasser aus der Extraktion wird anschließend in einem Stripper mit 3.15 kg Wasserdampf bei 2.5 bar gestript. Als Kopfdestillat verbleiben 1,03 kg an EPP und methylenchlorid enthaltendem Wasser, welches zurück in die Synthese geführt werden kann. Als Sumpf verbleiben 102,3 kg einer wässrigen Kochsalzlösung mit 15-18 % Kochsalz und < 1 ppm EPP und < 1 ppm Methylenchlorid.

Der CSB liegt bei 28 ppm und ist damit nicht mehr reproduzierbar messbar, da die Empfindlichkeit der Methode nicht ausreicht. Der hohe NaCl Gehalt der Lösung führt zudem zu erhöhten Messwerten, so dass der tatsächliche CSB noch deutlich
5 darunter liegt.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Reinigung von Chloridhaltigen Abwässer, die Säuren, Basen und Lösungsmittelreste enthalten dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer durch Ansäuern, anschließende Extraktion, Alkalisieren und Strippen aufgearbeitet werden.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer dem Phasengrenzflächenverfahren zur Polycarbonat- oder Diphenylcarbonat-herstellung entstammen.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst Carbonate durch Ansäuern und Entgasung entfernt werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Extraktion mit Lösungsmittel die phenolischen und andere organische Verbindungen entfernt werden.
- 15 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Extraktion mit Basen in einer Reaktiv-Extraktion die Säuren entfernt werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion in einem Kolonne durchgeführt wird.
- 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Re-Extraktion des organischen Extraktionsmittels mit wässrig-alkalischer Lösung und anschließende Neutralisation des wässrigen Re-extrakts die phenolischen Verbindungen zurückgewonnen werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktion in Mixer-Setttern durchgeführt werden.
- 25 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktion nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktion zweistufig durchgeführt wird.

Aufbereitung von Kochsalz enthaltenden Abwässern zum Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von kochsalzhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bestimmte Abfolge von Säuerungs-, Extraktions-, Alkalisierungs- und Stripschritten eine wässrige Kochsalzlösung erhalten wird, welche direkt in die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.